

低水碳比条件下 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上液化石油气的预重整

赵景月, 邹秀晶, 汪学广, 刘合之, 李 林, 鲁雄刚, 丁伟中

上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072

摘要: 采用硝酸盐溶液共浸渍薄水铝石制备了不同 Ni 含量的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂, 并采用 X 射线衍射、N₂ 物理吸附和程序升温还原等手段对其进行了表征. 结果表明, Ni 和 CeO₂ 物种之间存在较强的相互作用, CeO₂ 的加入有利于 NiAl₂O₄ 还原成金属 Ni, 而金属 Ni 又促进了 CeO₂ 还原并与 Al₂O₃ 反应形成 CeAlO₃. 详细研究了 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂在低水碳摩尔比条件下催化预重整液化石油气 (LPG) 的反应性能, 考察了 Ni 含量、反应温度和水碳摩尔比对催化剂性能的影响. 结果表明, 在 275~375 °C 的条件下, 催化剂表现出很高的 LPG 预重整反应活性. 较高的 Ni 含量和水碳摩尔比不仅有利于 LPG 重整为 H₂ 和碳氧化物, 也有利于碳氧化物和 H₂ 的甲烷化反应. Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂在低水碳摩尔比条件下表现出较高的稳定性和优良的抗积炭性能. 提出了在低水碳摩尔比条件下高碳烷烃预重整的反应机理.

关键词: 镍; 氧化铈; 氧化铝; 液化石油气; 预重整; 水碳比

中图分类号: O643

文献标识码: A

Pre-reforming of Liquefied Petroleum Gas over Ni/CeO₂/Al₂O₃ Catalyst under Low Molar Ratios of Steam to Carbon

ZHAO Jingyue, ZOU Xiujing, WANG Xueguang*, LIU Hezhi, LI Lin, LU Xionggang, DING Weizhong*

Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract: Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst samples with different Ni contents were prepared by co-impregnating boehmite with aqueous solution of cerium and nickel nitrates and characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, and temperature-programmed reduction. It was found that there was a strong interaction between Ni and CeO₂ species. Addition of CeO₂ promoted the reduction of NiAl₂O₄ to metal Ni, while nickel species in turn promoted the reduction of CeO₂ and reacted with Al₂O₃ to CeAlO₃. The pre-reforming of commercial liquefied petroleum gas (LPG) was investigated over Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst at low steam/carbon molar ratios (less than 1.0). The effects of Ni content, reaction temperature, and S/C molar ratio on the performance of the Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst were discussed. The results showed that the catalyst was highly active and stable for the steam reforming of LPG at 275~375 °C. Higher Ni content and S/C ratio promoted the steam reforming of LPG and substantially accelerated the methanation of CO_x and H₂. The stability tests indicated that the Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst exhibited excellent stability and resistance to carbon deposition. The reaction mechanism for pre-reforming of higher hydrocarbons under lower S/C molar ratios was proposed.

Key words: nickel; ceria; alumina; liquefied petroleum gas; pre-reforming; steam/carbon molar ratio

随着能源与环境问题的日趋严峻, 高效、低污染的燃料电池技术引起人们的广泛重视. 分子 H₂ 能够通过燃料电池高效地转化为电能, 并实现温室气体和有害物质的零排放, 被认为是未来最理想的燃料电池原料^[1,2]. 目前, H₂ 主要由天然气水蒸气重整,

随后进行水气变换反应制得^[3,4]. 然而, 在偏远和人口稀少的地区, 提供天然气的基础设施相当缺乏. 而天然气存储和运输需要耗费大量的能量, 费用很高. 这使得制 H₂ 设施只能建在天然气管网附近. 研究新的制 H₂ 原料已备受关注^[5,6].

收稿日期: 2010-10-20. 接收日期: 2010-11-12.

联系人: 汪学广. Tel/Fax: (021)56338244; E-mail: wxg228@shu.edu.cn

丁伟中. Tel/Fax: (021)56338244; E-mail: wzhdng@shu.edu.cn

基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2006AA11A189); 上海市科学技术委员会重点项目 (07DZ12036, 08DZ12064); 上海市浦江人才计划 (08PJ1405900).

液化石油气 (LPG) 等液态烷烃具有比天然气更高的能量密度、储运方便和成熟的商业化配送网络, 是一种可选择的制氢替代原料^[7,8]。然而, 在高温下高碳烷烃的热裂解或蒸气裂解过程中产生的积炭和活性组分的烧结导致催化剂严重失活和反应床层的堵塞^[9,10]。一个有效的解决方法是将高碳烷烃进行分步重整, 即首先在较低温度下将大分子烷烃进行预重整转化为甲烷和碳氧化物等小分子气体, 然后再经高温 (700 °C 以上) 将甲烷重整生成 H₂ 和碳氧化物^[11,12]。为了抑制催化剂上形成积炭, LPG 预重整通常在 400~500 °C 和较高的水碳摩尔比 (S/C ≥ 2.5) 条件下进行^[11]。然而, 从降低能耗和减小重整反应器体积考虑, 研制在更低温度和更低水碳比条件下预重整催化剂, 对发展以高碳烷烃为 H₂ 载体的氢燃料电池具有更重要意义。最近的研究表明, Ru 和 Pt 等贵金属催化剂在低水碳比 (S/C ≤ 1.0) 下, 对丙烷和 LPG 等预重整反应表现出较高的催化活性和抗积炭性能^[13,14]。

Ni 基催化剂, 特别是负载型 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 对烷烃重整反应具有较高的活性且价格便宜, 因而被广泛研究。但由于在反应过程中, 催化剂容易积炭而失活; 而且在低温条件下, Ni/Al₂O₃ 催化剂活性很低。因此, 到目前为止, 有关低水碳摩尔比条件下的烷烃预重整 Ni 基催化剂鲜有报道。研究表明, Ni 基催化剂的活性、稳定性和抗积炭性能可以通过调控催化剂的制备方法和使用结构和电子助剂等而得以改善^[15,16]。

CeO₂ 以其独特的性能被广泛用作催化剂助剂, 可提高载体 Al₂O₃ 的热稳定性^[17], 促进金属在载体表面分散^[18,19], 提高水在载体表面的吸附能力和催化剂的储氧能力^[20,21], 通过金属与载体之间的强相互作用 (SMSI) 改变金属组分的性质^[22], 从而促进甲烷的重整和水气变换反应, 并抑制积炭的形成^[23]。催化剂的制备过程对 CeO₂ 促进的 Ni 基催化剂物化性质的影响非常大。最近, 本课题组^[24]采用硝酸铈和硝酸镍水溶液共浸渍薄水铝石制备 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂, 在低水碳比 (S/C=1.0) 条件下对 LPG 的预重整表现出较高的催化活性和优良的稳定性。

本文深入研究了 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的物化性质和低水碳比条件下 LPG 的预重整反应, 考察了 Ni 含量、反应温度和水碳比对催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共浸渍薄水铝石法制备 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂。薄水铝石 (314 m²/g, 0.45 cm³/g) 由拟薄水铝石 SB 粉 (德国 Condea 公司) 以 1 °C/min 升至 500 °C 焙烧 10 h 获得。称取 10 g 薄水铝石粉末浸入 50 ml 硝酸铈和硝酸镍 (AR, 国药集团化学试剂有限公司) 的混合水溶液中, 室温搅拌 2 h, 80 °C 蒸干, 并于 110 °C 干燥过夜, 再于 800 °C 焙烧 10 h, 压片、破碎、筛分 (20~40 目), 即制得 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂。前期实验显示, 含有 10% CeO₂ 的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化性能最优。因此, 本文制备的各催化剂中 CeO₂ 含量均为 10%, Ni 含量分别是 0, 5%, 7.5%, 10%, 15% 和 20%。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射 (XRD) 测试采用日本理学 D/max-2550 型 X 射线衍射仪, Cu K_α 射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描速率 4°/min。晶粒大小由谢乐公式计算。

样品的比表面积、孔径和孔体积在美国麦克仪器公司 ASAP 2020 型吸附仪上测得。以 N₂ 为吸附质, 测定前样品在 300 °C 脱气处理 8 h。

程序升温还原 (H₂-TPR) 测试在自制装置上进行。将 0.1 g 催化剂置于石英反应器中, Ar 气氛下升温至 300 °C 预处理 0.5 h, 切换为 10% H₂-90% Ar 混合气, 气体流量均为 30 ml/min。待基线平稳后, 以 10 °C/min 升至 1 100 °C, 尾气经 5A 分子筛脱水后, 由 TCD 检测器检测耗氢量。

热重分析 (TG) 使用美国 TA 公司 SDT-Q600 型热重分析仪, 空气流量 30 ml/min, 升温速率 10 °C/min, 温度范围 100~900 °C。

1.3 催化剂的评价

反应原料为未经处理的车用 LPG (BP 液化石油气有限公司), 其组成为 3.1% C₂H₆-84.0% C₃H₈-12.9% C₄H₁₀ (体积分数)。预重整反应在常压固定床反应装置上进行。将 1 g 催化剂置于石英管反应器 (长 1 000 mm, 内径 10 mm) 中部恒温区, 温度由催化剂床层中央的热电偶控制。反应前用 10% H₂-90% N₂ 混合气 (50 ml/min) 原位还原催化剂。首先以 10 °C/min 升温至 650 °C, 再以 1 °C/min 升到 800 °C, 并保温 5 h。还原后, 将催化剂冷却至所需反应温度, 接着

LPG 和水分别由微量进样泵和质量流量计控制流量,经预热炉气化混合后引入反应器进行反应.待反应稳定(1 h)后,开始计时取样分析.尾气经干燥后直接进入带有 FID 检测器的 GC-9800 型色谱仪(上海科创色谱仪器有限公司)在线分析 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 和 C_4H_{10} 等烷烃;用另一台 GC-9800 型色谱仪的 TCD 检测 H_2 , CH_4 , CO 和 CO_2 等小分子气体.终端采用皂膜流量计测量气体流量.

假设重整反应过程中没有积炭,以体系中碳平衡为基础, LPG 转化率 ($X(\text{LPG})$) 和含碳产物 i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2$) 的选择性 (S_i) 采用下式计算: $X(\text{LPG}) = \sum N_i/N_{\text{C}}$; $S_i = N_i/\sum N_i$. H_2 选择性 ($S(\text{H}_2)$) 采用下式计算: $S(\text{H}_2) = N_{\text{H}_2}/(N_{\text{H}_2} + 2N_{\text{CH}_4})$. 其中, N 表示摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和物理性质

图 1 为 500°C 焙烧的拟薄水铝石 SB 粉和不同 Ni 含量的 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱.可以看出,拟薄水铝石粉在 500°C 焙烧 10 h 后转化为薄水铝石 (AlOOH) 结构.尽管由于衍射峰的宽化和相互重叠,很难明确区分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 NiAl_2O_4 的晶相,但 NiAl_2O_4 尖晶石的形成仍可以通过位于 $2\theta = 37.0^\circ$, 45.5° 和 67.0° 附近的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰的相对强度和向低角度位移证实^[25,26].对于 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,

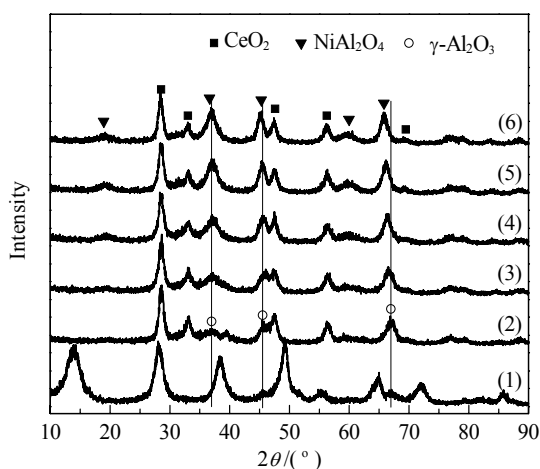


图 1 500°C 焙烧的 SB 粉和不同 Ni 含量的 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of SB powder calcined at 500°C and $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples with different Ni loading. (1) Boehmite; (2) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (3) 5% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (4) 10% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (5) 15% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (6) 20% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

随着 Ni 含量增加到 20%, 在 $2\theta = 67.0^\circ$ 处衍射峰逐渐向低角度位移至 $2\theta = 65.8^\circ$ 处, 同时伴随着在 $2\theta = 45.5^\circ$ 左右衍射峰的相对强度增强. 这与文献[25]结果一致. 在所有 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品中均未发现 NiO 的特征衍射峰, 说明没有游离的 NiO 物种或其含量低于检测限^[27,28]. 在 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, 只观察到立方 CeO_2 晶相, 且 CeO_2 的衍射峰强度与峰宽没有明显变化, 表明催化剂中 Ni 负载对 CeO_2 在催化剂表面的分散几乎没有影响. 由 CeO_2 (111) 晶面衍射峰估算出的 CeO_2 晶粒约为 8.5 nm (见表 1).

一般情况下, 在烷烃水蒸气重整反应开始前, 需将催化剂中 Ni^{2+} 转化为活性金属 Ni. 因此, 研究还原后催化剂的物化性质具有重要意义. 初步的还原条件研究表明, 800°C 还原时, $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 LPG 预重整反应性能最好. 图 2 为在 10% H_2 -90% N_2 混合气中于 800°C 还原 5 h 后不同 Ni 含量的 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 还原后 $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱与还原前几乎相同. 但在还原后 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上观察到两种新的晶相: 在 $2\theta = 44.5^\circ$, 51.8° 和 76.4° 处衍射峰对应于金属 Ni 晶相^[25]; $2\theta = 23.4^\circ$, 33.4° , 41.4° 和 60.0° 处衍射峰归属于 CeAlO_3 晶相^[17]. 同时, 在 $2\theta = 66.4^\circ$ 的衍射峰位移至 $2\theta = 67.0^\circ$. 这表明 NiAl_2O_4 尖晶石中的 Ni^{2+} 已被还原为金属 Ni (见式 (1)). 金属 Ni 的衍射峰强度随着催化剂中 Ni 含量的增加而增强, 但衍射峰峰宽

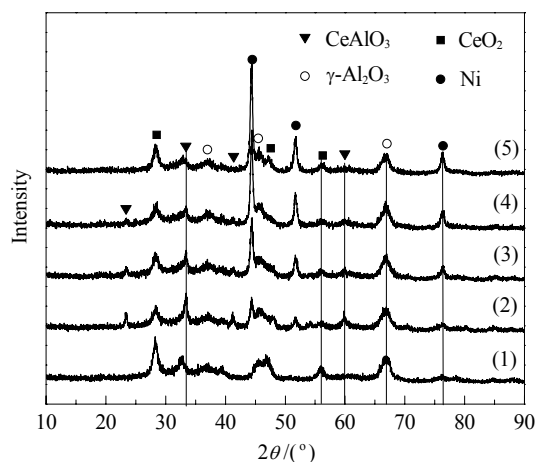


图 2 不同 Ni 含量的 $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂还原后的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of reduced $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples with different Ni loading. (1) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (2) 5% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (3) 10% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (4) 15% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; (5) 20% $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

没有明显的变化. 这意味着在催化剂表面形成的金属 Ni 晶粒大小相近. 根据 Ni(2 0 0) 晶面衍射峰的半峰宽数据计算 Ni 的平均粒径为 12.9~13.9 nm. 在还原的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂中出现 CeAlO₃ 晶相, 并伴随着 CeO₂ 衍射峰强度的减弱, 表明 CeO₂ 可被还原并与 Al₂O₃ 反应形成 CeAlO₃ (见式 (2)). 在 CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上, 还原后未观察到 CeAlO₃ 的形成, 意味着 Ni 与载体之间可能存在强相互作用, 促进了 CeAlO₃ 的形成. 不过, 随着 Ni 含量的进一步增加, CeAlO₃ 晶相衍射峰强度逐渐减弱, 当 Ni 含量达 20% 时, CeAlO₃ 相衍射峰几乎消失. 这表明催化剂中 Ni 含量过高对 CeAlO₃ 的形成有一定的抑制作用, 可能归因于表面 Ni 物种对 CeO₂ 的屏蔽和隔离效应.

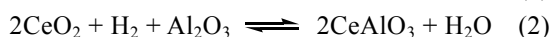


表 1 列出了 10% Ni/Al₂O₃ 和不同 Ni 含量的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂比表面积、孔体积和孔径. 可以看出, 所制催化剂比表面积和孔体积均小于 800 °C 焙烧后的 SB 粉. 这主要归因于载体中部分微孔被堵塞和催化剂表面 NiAl₂O₄ 的形成. 随着 Ni 负载量的增加, 催化剂比表面积和孔体积进一步减小, 但孔径变化不大.

表 1 10%Ni/Al₂O₃ 和不同 Ni 含量的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的孔结构性质

Table 1 Pore structure properties of 10%Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂/Al₂O₃ samples with different Ni loading

Catalyst sample	A_{BET} (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)	CeO ₂ crystallite size (nm)	Ni crystallite size ^a (nm)
10%Ni/Al ₂ O ₃	134	0.45	13.4	—	13.4
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	130	0.43	13.3	9.3	—
5%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	130	0.42	12.7	8.7	13.4
10%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	118	0.37	12.7	8.4	13.2
15%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	110	0.35	12.6	8.5	13.9
20%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	101	0.31	12.5	8.6	12.9

^aThe catalyst samples were reduced at 800 °C for 5 h.

2.2 H₂-TPR 结果

图 3 为 10%Ni/Al₂O₃ 和不同 Ni 含量的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱. 可以看出, CeO₂/Al₂O₃ 样品在 933 °C 出现一个耗 H₂ 峰, 归属于分散在 Al₂O₃ 载体表面 CeO₂ 的还原. 对于 10%Ni/Al₂O₃ 和 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂, 在较低温度区域 (< 750 °C) 均没

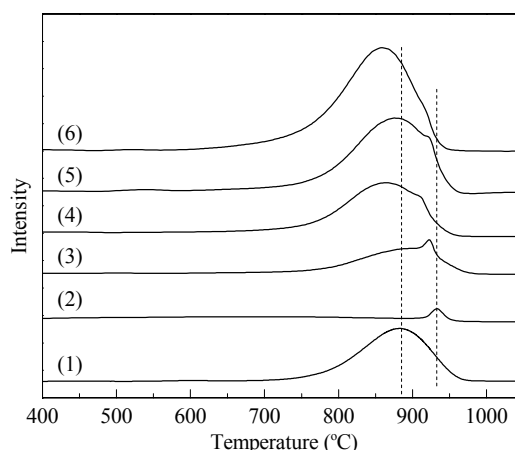


图 3 10%Ni/Al₂O₃ 和不同 Ni 含量的 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 3. H₂-TPR profiles of 10%Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂/Al₂O₃ samples with different Ni loading. (1) 10%Ni/Al₂O₃; (2) CeO₂/Al₂O₃; (3) 5% Ni/CeO₂/Al₂O₃; (4) 10%Ni/CeO₂/Al₂O₃; (5) 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃; (6) 20%Ni/CeO₂/Al₂O₃.

有观察到 Ni²⁺ 的还原峰, 表明催化剂中既没有游离的 NiO, 也没有与载体间有强相互作用的复合 NiO_x 物种存在^[29]. 在高温范围内, 10%Ni/Al₂O₃ 催化剂在 883 °C 有一个强还原峰, 归属于 NiAl₂O₄ 的还原. 而在 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 样品上出现两个耗 H₂ 峰: 一个位于 858~883 °C, 归因于的 NiAl₂O₄ 的还原; 另一个在 908~923 °C, 对应于 CeO₂ 的还原. 随着 Ni 含量的增加, NiAl₂O₄ 还原峰的面积逐渐增大. 然而, 由于还原峰的重叠, 很难定量地计算出 NiAl₂O₄ 和 CeO₂ 的耗 H₂ 量. 与 CeO₂/Al₂O₃ 和 10%Ni/Al₂O₃ 相比, 在 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂中 NiAl₂O₄ 和 CeO₂ 的还原峰都向低温方向偏移. 这意味着在 NiAl₂O₄ 和 CeO₂ 之间可能存在强相互作用. CeO₂ 的加入有利于 NiAl₂O₄ 还原成金属 Ni, 而在高温 H₂ 处理过程中, 形成的金属 Ni 又促进了 CeO₂ 的还原从而形成 CeAlO₃. 这可通过热力学分析给予合理的解释: 对式 (2) 进行热力学分析显示, 在 600 °C 以上的 H₂ 气氛下, CeO₂ 和 Al₂O₃ 能够形成 CeAlO₃, 而已被还原的 Ni 能够在富 H₂ 条件下转移电子给 CeO₂, 从而加速这一反应过程.

2.3 催化剂的催化性能

2.3.1 Ni 含量对催化剂性能的影响

表 2 为 Ni 含量对 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂性能的影响. 可以看出, 不含 Ni 的 CeO₂/Al₂O₃ 催化剂对 LPG 预重整反应没有活性; 而所有 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催

表 2 不同 Ni 基催化剂样品对 LPG 预重整反应的催化性能

Table 2 Catalytic performance of different Ni-based catalyst samples for pre-reforming of LPG

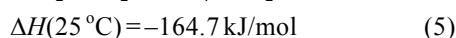
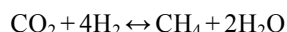
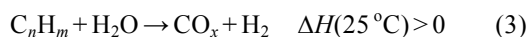
Sample	X/%	Selectivity ^a (%)			
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
10%Ni/Al ₂ O ₃	9.6	20.2 (64.7)	79.4 (35.2)	0.4 (0.1)	91.5
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0	—	—	—	—
5%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10.8	40.6 (66.4)	58.5 (33.5)	0.9 (0.1)	66.6
7.5%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	43.7	75.8 (78.2)	24.0 (21.7)	0.2 (0.1)	15.3
10%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	97.3	80.5 (80.8)	19.4 (19.1)	0.1 (0.1)	6.4
15%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	100	81.0 (80.8)	18.9 (19.1)	0.1 (0.1)	5.4
20%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	100	80.8 (80.8)	19.1 (19.1)	0.1 (0.1)	6.7

Reaction conditions: GHSV = 1500 ml/(g·h), S/C = 1.0, 325 °C, 6 h.

^aThe values in parentheses are the equilibrium values on the basis of the total small gas molecules (CO, CH₄, H₂, CO₂ and H₂O) except LPG. Petroleum gas S/C—steam/carbon molar ratio.

化剂样品均具有一定的催化活性和甲烷选择性. 这表明金属 Ni 既是 LPG 预重整反应 (式 (3)) 的活性中心, 也是 CO_x (x = 1 or 2) 和 H₂ 的甲烷化反应 (式 (4) 和 (5)) 的活性中心. 当 Ni 含量为 5% 时, LPG 转化率为 10.8%, CH₄ 选择性为 40.6%. 随着 Ni 含量增加到 15%, LPG 转化率达到 100%, CH₄ 选择性升高到 81.0%. 相应地, CO₂ 和 CO 选择性分别由 58.5% 和 0.9% 下降到 18.9% 和 0.1%.

表 2 给出了反应尾气中除 LPG 以外的所有小分子气体 (CH₄, CO_x, H₂ 和 H₂O) 为基础计算获得的 CH₄, CO₂ 和 CO 选择性的热力学平衡值. 可以看出, 当 Ni 含量较低时, CH₄ 选择性低于理论平衡值, 而 CO₂ 和 CO 选择性高于理论平衡值. 这表明 CO_x 和 H₂ 的甲烷化过程由反应动力学控制, 且 CO₂ 主要由 LPG 重整反应而不是水气变换反应 (式 (6)) 产生. 随着 Ni 含量的增加, CH₄, CO₂ 和 CO 选择性与理论值趋于一致. 当 Ni 含量超过 10% 时, 反应体系达到平衡. 这表明增加 Ni 含量可提高 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 的催化活性, 并促进 CO_x 和 H₂ 反应生成 CH₄. 比较 10%Ni/Al₂O₃ 和 10%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上反应结果可看出, CeO₂ 助剂不仅能显著改善 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 LPG 预重整反应的性能, 也有助于 CO_x 和 H₂ 的甲烷化反应.



2.3.2 反应温度对催化剂性能的影响

图 4 为反应温度对 10%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上 LPG 转化率和产物选择性的影响. 可以看出, 当反应温度从 275 °C 提高到 350 °C 时, LPG 转化率从 19.0% 升高到 100%, 表明高温有利于 LPG 重整转化为小分子气体. 这与吸热烷烃水蒸气重整反应的性质相符. 反应温度的提高也导致甲烷化反应速率加快. 在 275~300 °C 间, CH₄ 选择性小于理论平衡值, 而 CO₂, CO 和 H₂ 的选择性大于平衡值, 表明甲烷化反应由反应动力学控制. 当反应温度超过 300 °C 时, CO₂, CO 和 H₂ 的选择性与理论值几乎一致, 意味着反应体系中的 CO_x 甲烷化反应 (式 (4) 和 (5)) 和水气变换反应 (式 (6)) 达到了平衡.

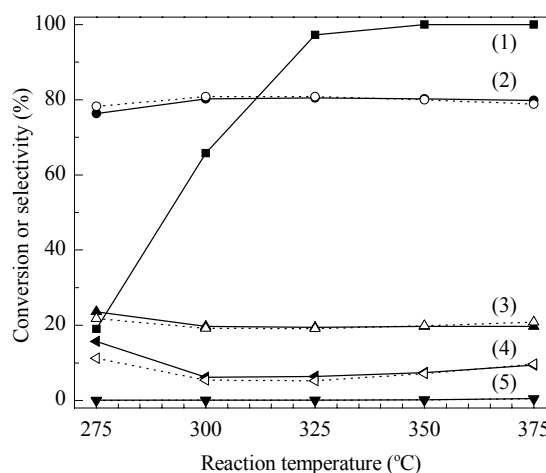


图 4 反应温度对 10%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂性能的影响

Fig. 4. Effect of reaction temperature on the catalytic performance (solid line) of the 10%Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst and the estimated equilibrium values of product selectivity (dotted line). (1) X(LPG); (2) S(CH₄); (3) S(CO₂); (4) S(H₂); (5) S(CO). Reaction conditions: GHSV = 1500 ml/(g·h), S/C = 1.0, 6 h.

2.3.3 S/C 比对催化剂性能的影响

考察了 S/C 比对 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂性能的影响. 实验过程中, 当 S/C = 1.0 时, 水蒸气和 LPG 的总空速设定为 2 000 ml/(g·h); 对 S/C < 1.0 的反应体系, 加入一定量的 N₂ 以保持相同的空速. 实验结果列于表 3. 可以看出, S/C 比对反应活性和产物选择性的影响较大. 当 S/C = 0 时, 反应不能进行. 随着 S/C 比的增加, LPG 转化率快速升高, 至 S/C = 0.5 时可达 100%. CH₄ 选择性随着 S/C 比的增加而升高; CO₂, CO 和 H₂ 选择性则降低. 当 S/C > 0.5 时, 反应达

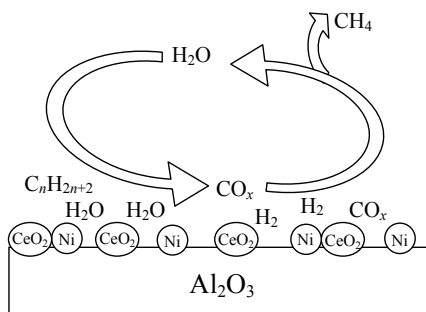
表 3 S/C 比对 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂性能的影响Table 3 Effect of S/C ratio on the catalytic performance of 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst

S/C ratio	X/%	Selectivity (%)			
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
0	0	—	—	—	—
0.17	26.3	73.1 (81.6)	25.4 (18.3)	1.5 (0.1)	19.3
0.33	74.5	79.8 (82.3)	19.7 (17.5)	0.6 (0.2)	4.6
0.50	100.0	81.4 (82.1)	18.4 (17.8)	0.2 (0.2)	2.8
0.83	100.0	80.8 (81.3)	19.1 (18.6)	0.1 (0.1)	4.9
1.00	100.0	79.5 (80.8)	20.4 (19.1)	0.1 (0.1)	5.8

Reaction conditions: GHSV(LPG) = 488 ml/(g·h), GHSV(H₂O + N₂) = 1512 ml/(g·h), 325 °C, 6 h.

到平衡. 这表明增加 S/C 比不仅能提高催化剂预重整 LPG 的活性, 而且能提高 CO_x 和 H₂ 的甲烷化反应速率. 由于化学热力学平衡的限制, 在 S/C = 0.5~1.0 时, CH₄ 和 CO 的选择性随 S/C 值增加缓慢下降, 而 CO₂ 和 H₂ 的选择性则显示出相反的趋势.

为了解释在低 S/C 比 (≤ 1.0) 条件下, Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上 LPG 能有效地转化为 CO_x, H₂ 和 CH₄, 我们提出了一个水循环机理, 如图式 1 所示. 热力学分析表明, 所有高碳烷烃 ($n \geq 2$) 水蒸气重整反应都可看作为不可逆反应, 即在催化剂活性足够高的条件下, 高碳烷烃能完全转化为小分子气体, 而随后的甲烷化反应 (式 (4) 和 (5)) 和水气变换反应 (式 (6)) 是可逆反应^[11]. 由式 (3) 可见, 适当增加 S/C 比可促进 LPG 重整反应, 生成更多 CO_x 和 H₂, 从而提高生成 CH₄ 的反应速率. 同时, 甲烷化过程中生成的 H₂O 又参与烷烃的重整反应, 因而 LPG 转化率升高, 最终在较低的 S/C 比条件下, 将 LPG 完全转化为 CO_x, H₂ 和 CH₄.



图式 1 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上 LPG 预重整反应中的水循环机理

Scheme 1 Possible water cycle mechanism for the pre-reforming of LPG over Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst.

2.3.4 催化剂的稳定性

在工业生产过程中, 为防止随后的高温甲烷重整过程中产生积炭, 要求预重整催化剂能将高碳烷烃完全转化为小分子气体. 因此, 本文选择在 325 °C 由化学动力学控制的 LPG 初始转化率在 99.0%~99.5% 的反应条件下, 考察了 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的稳定性, 结果示于 5. 可以看出, 催化剂表现出很好稳定性. 当 S/C = 0.5 反应 65 h 时, LPG 转化率保持在 98% 以上; 随着反应时间的延长, LPG 转化率缓慢下降, 至 105 h 时, LPG 转化率仍达 92.4%. 这很可能是由于催化剂表面的积炭所致. CH₄, CO₂, CO, 和 H₂ 的选择性分别稳定在 82%, 18%, 0.2% 和 4% 左右, 接近理论平衡值. 当 S/C = 1.0 时, 在 105 h 内, LPG 转化率和产物选择性基本不变. 这表明提高 S/C 比可提高 Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的稳定性.

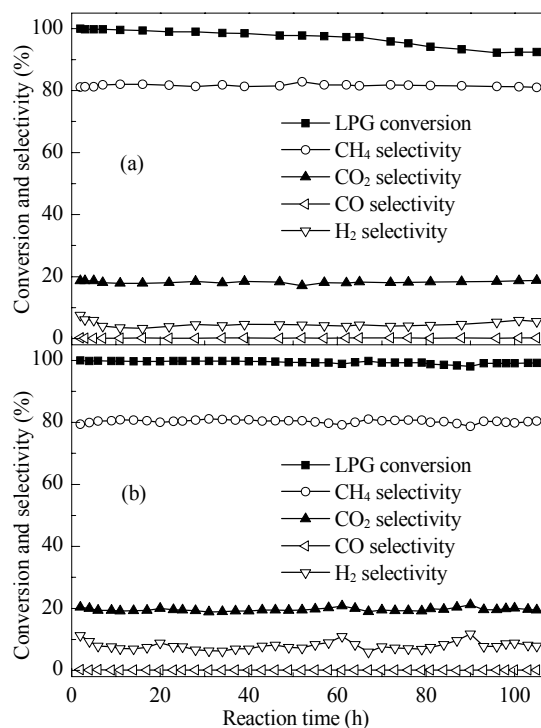


图 5 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂上 LPG 预重整反应的稳定性

Fig. 5. Stability of the 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for the pre-reforming of LPG. Reaction conditions: (a) S/C = 0.5, GHSV = 1500 ml/(g·h), 325 °C; (b) S/C = 1.0, GHSV = 2400 ml/(g·h), 325 °C.

反应后催化剂表面没有明显的积炭形成, XRD 谱 (图略) 上也没有出现归属于石墨碳的衍射峰 (PDF 26-1080); 而石墨碳的形成是烷烃重整反应中

导致Ni基催化剂失活的主要原因^[30]. 反应后催化剂表面的积炭量通过TG进行分析, 结果列于表4. 可以看出, 在Ni/CeO₂/Al₂O₃催化剂上仅有微量的沉积碳, S/C=0.5时, 催化剂上的积炭量较高, 但沉积碳的分数没有超过0.01%. 这表明催化剂具有很高的抗积炭性能.

表4 15% Ni/CeO₂/Al₂O₃催化剂上LPG预重整105 h后的碳沉积

Table 4 Deposited carbon over the 15%Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for the pre-reforming of LPG at 325 °C for 105 h.

S/C ratio	Carbon amount by TG (mg/g)	P(C)/%
0.5	9.9	0.010
1.0	7.7	0.008

P(C)—The percentage of the deposited carbon to the total carbon in the feed, determined by TG.

3 结论

采用共浸渍薄水铝石制备的Ni/CeO₂/Al₂O₃催化剂在低水碳摩尔比(S/C ≤ 1.0)条件下对LPG预重整反应具有较高的催化活性, 优良的稳定性和抗积炭性能. Ni含量、反应温度和S/C比对LPG转化率和CH₄, CO₂, CO, 和H₂的选择性影响很大. 提高反应温度可促进LPG重整为小分子气体. 适当增加S/C比不仅能提高催化剂预重整LPG的活性, 而且有利于CO_x和H₂的甲烷化反应, 提高催化剂的抗积炭性能和稳定性. Ni/CeO₂/Al₂O₃催化剂有望应用于低S/C比下高碳烷烃的预重整.

参 考 文 献

- 1 Trimm D L, Onsan Z I. *Catal Rev-Sci Eng*, 2001, **43**: 31
- 2 Chen H Q, Yu H, Peng F, Yang G X, Wang H J, Yang J, Tang Y. *Chem Eng J*, 2010, **160**: 333
- 3 Seo J G, Youn M H, Park S, Chung J S, Song I K. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 3755
- 4 Nikolla E, Schwank J, Linic S. *J Catal*, 2009, **263**: 220
- 5 Yang Z B, Zhang Y Y, Wang X G, Zhang Y W, Lu X G, Ding W Zh. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 785
- 6 Chen S Q, Wang H, Liu Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 7995
- 7 Lu Y, Chen J C, Liu Y, Xue Q S, He M Y. *J Catal*, 2008, **254**: 39
- 8 Liu Z X, Mao Z Q, Xu J M, Hess-Mohr N, Schmidt V M. *Chin J Chem Eng*, 2006, **14**: 259
- 9 Nagaoka K, Sato K, Nishiguchi H, Takita Y. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1807
- 10 Sperle T, Chen D, Lodeng R, Holmen A. *Appl Catal A*, 2005, **282**: 195
- 11 Christensen T S. *Appl Catal A*, 1996, **138**: 285
- 12 Song C S. *Catal Today*, 2002, **77**: 17
- 13 Suzuki T, Iwanami H I, Iwamoto O, Kitahara T. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, **26**: 935
- 14 Chen F Z, Zha S, Dong J, Liu M L. *Solid State Ionics*, 2004, **166**: 269
- 15 Seo J G, Youn M H, Song I K. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 1809
- 16 Nikolla E, Schwank J, Linic S. *J Catal*, 2007, **250**: 85
- 17 Prakash A S, Shivakumara C, Hegde M S. *Mater Sci Eng B*, 2007, **139**: 55
- 18 Trovarelli A, Deleitenburg C, Dolcetti G, Lorca J L. *J Catal*, 1995, **151**: 111
- 19 于飞, 岳宝华, 汪学广, 耿淑华, 鲁雄刚, 丁伟中. 催化学报 (Yu F, Yue B H, Wang X G, Geng Sh H, Lu X G, Ding W Zh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 690
- 20 Wang S B, Lu G Q. *Appl Catal B*, 1998, **19**: 267
- 21 Srisirawat N, Therdthianwong S, Therdthianwong A. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 2224
- 22 Jin T, Okuhara T, Mains G J, White J M. *J Phys Chem*, 1987, **91**: 3310
- 23 Feio L S F, Hori C E, Damyanova S, Noronha F B, Cassinelli W H, Marques C M P, Bueno J M C. *Appl Catal A*, 2007, **316**: 107
- 24 李林, 汪学广, 沈葵, 邹秀晶, 鲁雄钢, 丁伟中. 催化学报 (Li L, Wang X G, Shen K, Zou X J, Lu X G, Ding W Zh. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 525
- 25 Pena J A, Herguido J, Guimon C, Monzon A, Santamaria J. *J Catal*, 1996, **159**: 313
- 26 张玉红, 熊国兴, 盛世善, 刘盛林, 杨维慎. 物理化学学报 (Zhang Y H, Xiong G X, Sheng Sh Sh, Liu Sh L, Yang W Sh. *Acta Phys-Chim Sin*), 1999, **15**: 735
- 27 Chen J X, Wang R J, Zhang J Y, He F, Han S. *J Mol Catal A*, 2005, **235**: 302
- 28 Koo K Y, Roh H S, Seo Y T, Seo D J, Yoon W L, Park S B. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 2036
- 29 Roh H S, Jun K W, Park S E. *Appl Catal A*, 2003, **251**: 275
- 30 Zheng C, Apeloig Y, Hoffmann R. *J Am Chem Soc*, 1988, **110**: 749